

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**DialogWeb**

Guided Search | new search | favorites | settings | order | cost | logoff | help

Dynamic Search: INPADOC/Family and Legal Status, Derwent World Patents Index®

Records for: **pn=jp 11302633** [save as alert...](#) [save strategy only...](#)

Output Format: **Long** Output as: **Browser** [display/send](#)

Modify [refine search](#) [back to picklist](#)

select **all** none **Records 1-2 of 2 In long Format**

- ☐ 1. 2/34/1 (Item 1 from file: 351) DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012861935 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 2000-033768/ 200003

Lapping powder composition for polishing semiconductor wafer surface - consists of silica particles and water-soluble cellulose having specific amount of alkali metal

Patent Assignee: TOKUYAMA SODA KK (TOKU ); TOSHIBA KK (TOKE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11302633	A	19991102	JP 98109176	A	19980420	200003 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98109176 A 19980420

Patent Details:

Patent No: Kind: Lan: Pg: Main: IPC: Filing: Notes:

JP 11302633 A 14 C09K-003/14

Abstract (Basic): JP 11302633 A

NOVELTY - The composition consists of silica particles, water as solvent and water-soluble cellulose whose content of alkali metal impurity in terms of C weight% is 5 or less Cppm. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the polishing method of the semiconductor substrate.

USE - For polishing semiconductor wafer surface.

ADVANTAGE - Purity of water after polishing is not reduced.

Unevenness in polishing is reduced. The lapping powder has excellent stability, reproducibility and purity. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the polishing apparatus.

Dwg.1/16

Derwent Class: L03; P61; U11

International Patent Class (Main): C09K-003/14

International Patent Class (Additional): B24B-037/00; H01L-021/304

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2004 Thomson Derwent. All rights reserved.

- ☐ 2. 2/34/2 (Item 2 from file: 345)  
DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2004 EPO. All rts. reserv.

15564506

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 11302633 A2 19991102

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 11302633 A2 19991102

POLISHER AND METHOD FOR POLISHING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE (English)  
Patent Assignee: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO; TOKUYAMA CORP  
Author (Inventor): MIYASHITA NAOTO; TAKAYASU ATSUSHI; DOI KENJI;  
MINAMI YOSHIHIRO; KATO HIROSHI; HAYASHI KAZUHIKO; KONO HIROYUKI  
Priority (No,Kind,Date): JP 98109176 A 19980420  
Applic (No,Kind,Date): JP 98109176 A 19980420  
IPC: \* C09K-003/14; B24B-037/00; H01L-021/304  
CA Abstract No: \* 131(22)302501s; 131(22)302501s  
Derwent WPI Acc No: \* C 2000-033768; C 2000-033768  
Language of Document: Japanese

Inpadoc/Fam.& Legal Stat (Dialog® File 345): (c) 2004 EPO. All rights reserved.

select  
all none

Records 1-2 of 2 In long Format

Output

Format: Long

Output as: Browser

display / send

Modify

refine search

back to picklist

©1997-2004 Dialog, a Thomson business - Version 2.4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302633

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 K 3/14  
B 2 4 B 37/00  
H 0 1 L 21/304

識別記号  
5 5 0  
6 2 2

F I  
C 0 9 K 3/14  
B 2 4 B 37/00  
H 0 1 L 21/304

5 5 0 C  
5 5 0 Z  
6 2 2 A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-109176

(22) 出願日 平成10年(1998)4月20日

(71) 出願人 000003078  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
(71) 出願人 000003182  
株式会社トクヤマ  
山口県徳山市御影町1番1号  
(72) 発明者 宮下 直人  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝多摩川工場内  
(72) 発明者 高安 淳  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝多摩川工場内  
(74) 代理人 弁理士 竹村 壽

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨剤及び半導体基板のポリッシング方法

(57) 【要約】

【課題】 高純度で安定性及再現性に優れ基板や被ポリッシング膜に傷の付かない研磨剤及びこの研磨剤を用いたCMPにより半導体基板の被ポリッシング膜を平坦化する方法を提供する。

【解決手段】 研磨剤に添加される水溶性セルロースのNa含有量を少なくすること、シリカ研磨粒子の含有量を0.1~50wt%にすること及び必要に応じてpH調整剤を用いこの調整剤に水溶性アミンの水溶液を用い、この水溶性セルロースの濃度をCwt%としたときのアルカリ金属元素の含有量が5Cp p m以下となるように調整されるようにする。水溶性セルロースの濃度は、0.05~4wt%が良く、好ましくは0.1~1wt%、とくに好ましくは0.1~0.5wt%が適当である。研磨剤に添加される水溶性アミンの含有量は、0.1~20wt%が良い。とくに水溶性アミンの含有量は、1~15wt%が良く、好ましくは3~10wt%が適当である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリカ粒子を主成分とする研磨粒子と、水からなる溶媒と、水溶性セルロースとを有し、前記水溶性セルロースの濃度をC重量%としたときに、アルカリ金属不純物の含有量が5C ppm以下であることを特徴とする研磨剤。

【請求項2】 前記水溶性セルロースの濃度(C)が0.05~4重量%であることを特徴とする請求項1に記載の研磨剤。

【請求項3】 前記シリカ粒子の含有量は、0.1~50重量%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の研磨剤。

【請求項4】 pH調整剤をさらに含むことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の研磨剤。

【請求項5】 前記pH調整剤は、水溶性アミンであることを特徴とする請求項4に記載の研磨剤。

【請求項6】 pHが8~11であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の研磨剤。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の研磨剤を、複数回ポリッシングし最後に仕上げのポリッシングを行うインゴットからスライスした半導体ウェーハのポリッシング面に、供給しながらポリッシングすることを特徴とするポリッシング方法。

【請求項8】 請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の研磨剤を、半導体基板上に形成された被ポリッシング膜に、供給しながら化学的機械的研磨を行うことを特徴とするポリッシング方法。

【請求項9】 前記被ポリッシング膜に前記研磨剤と共に分散剤を供給することを特徴とする請求項8に記載のポリッシング方法。

【請求項10】 前記分散剤は、イオン水もしくは純水であることを特徴とする請求項9に記載のポリッシング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、研磨剤に関し、とくにシリコンなどの半導体ウェーハの表面をポリッシングしたり半導体基板表面の成膜を化学的機械的研磨法(CMP:ChemicalMechanical Polishing)によりポリッシングする際に用いられる研磨剤及びこれを用いたポリッシング方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、シリコンウェーハはシリコンのインゴットからスライスしたウェーハを一次、二次と順次砥粒の精度を上げて研磨し、最後に仕上げの研磨を行うことが知られている。仕上げ研磨には、ウェーハ表面の凹凸や歪みを極限まで取り去ることが必要とされている。また近年のULSIの製造においてはデバイスの微細化の進展とともにウェーハの汚染度(純度)についても重要視されるようになってきており、そのため高精度

の研磨が可能で且つウェーハの純度を損なわない高純度の研磨剤が求められている。上記のような研磨剤としては米国特許3715842号に二酸化珪素等の無機酸化物と水溶性セルロース誘導体とアルカリからなる研磨剤が開示されている。上記の研磨剤では、水溶性セルロース誘導体を添加することによってウェーハ上の研磨傷を低減できることが示されている。

【0003】研磨装置(以下、ポリッシング装置という)は、研磨布を表面に張り付けモータなどにより回転される研磨盤と、基板を回転自在に支持し、回転する基板を研磨盤に押し付ける吸着盤とを備えている。このポリッシング装置を用いて基板をポリッシングするには、回転する基板のポリッシュする面を回転する研磨盤上の研磨布に押し付けて加工点に研磨剤(スラリーともいう)を供給しながらポリッシングするのが通常である。このポリッシング装置を利用したポリッシング技術は、半導体装置や液晶などの微細化された製品の製造などに適用されている。一般にICやLSIなどの半導体装置は、半導体基板の集積回路を設計する設計工程、集積回路の形成に用いられる電子ビームなどを描画するためのマスク作成工程、単結晶インゴットから所定の厚みのウェーハを形成するウェーハ製造工程、ウェーハに集積回路などの半導体素子を形成するウェーハ処理工程、ウェーハを各半導体基板に分離しパッケージングして半導体装置を形成する組立工程及び検査工程等の諸工程を経て形成される。そして、ウェーハ処理工程においてトレンチやコンタクト孔等の溝部に金属、ポリシリコン、シリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ )、シリコン窒化膜( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )等の任意の材料を埋め込んだ後にその表面を平坦化する方法としてエッチバックRIE(Reactive Ion Etching)法が知られている。

【0004】しかし、このエッチバックRIE方法は、エッチバックレジストの塗布などの工程が多くなること、ウェーハ表面にRIEダメージが入りやすいこと、良好な平坦化が難しいこと、また真空系の装置を用いるため構造が複雑であること、危険なエッチングガスを使用することなどから様々な問題点が多い。そこで最近では、エッチバックRIEに代わって上記CMP法が研究されるようになってきた。このCMP法は、半導体装置を製造する際にデバイスの表面を平坦化する手法であり、高精度の研磨剤が求められている。とくに、研磨の対象がシリコンウェーハそのものであったり、ウェーハ上に形成したポリシリコン膜の場合には、ウォーターマークの発生を抑えるために、水溶性高分子を添加した研磨剤が提案されている。すなわち、清浄なシリコン表面は親水性のため研磨工程及び清浄工程でシリコン又はポリシリコン膜が水を弾き、ウォーターマークと呼ばれるダストの集団を形成し、ウェーハの清浄度やデバイスの歩留りを低下させる場合がある。このような問題を防止するために、研磨剤中に水溶性高分子を添加し、ウェー

ハ上に親水性膜を形成させることによって上記ウォーターマークの発生を防止する方法が採用されてきた。

【0005】通常上記のようなシリコンなどの基板表面及び基板上の成膜をポリッシングするために用いる研磨剤は、シリカなどの研磨粒子と、溶媒である水と、親水性膜を形成する水溶性セルロースと、必要に応じて添加されるアンモニアなどのpH調整剤とから構成されている。一般に水溶性セルロースには多量のNaなどのアルカリ金属不純物が含有されているが、Naが存在するとウェーハが汚染されウェーハに形成された配線の短絡事故などを生ずるので、5〜10ppm程度に少なくして研磨剤に添加する。また、このような研磨剤を用いて基板などをポリッシングする場合は、通常純水やイオン水などの分散剤で希釈して用いる。半導体ウェーハをポリッシングする場合は、2〜10倍に希釈して用い、半導体基板上の成膜（被ポリッシング膜）をポリッシングする場合は、20倍程度に希釈して用いるのが一般的である。この場合、ウェーハなどをポリッシングする研磨盤上の半導体ウェーハには研磨剤ノズルと分散剤ノズルの両方から研磨剤と分散剤とをそれぞれ供給する。また、組成の異なる2種類の研磨剤を併用してポリッシングすることも知られている。この場合、基板をポリッシングする研磨盤上のウェーハには第1の研磨剤ノズルと第2の研磨剤ノズルの両方から研磨剤をそれぞれ供給する。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の研磨剤は純度に関して十分な管理がされていないため、いくつかの問題点が懸念されていた。例えば、シリコンウェーハの研磨やデバイスの研磨においては、研磨剤によってウェーハが汚染され、研磨後の洗浄が不十分な場合にはデバイスの歩留りが低下する場合があった。また、通常市販されている水溶性セルロースを使用した場合には、アルカリ剤の添加量を一定にしても、pH等の研磨剤の物性が一定せず、それによって研磨の再現性等に問題が生じる場合があった。さらに、従来の研磨剤では、アルカリ剤としてアンモニアのような蒸気圧の高いものを使用した場合には、アルカリ剤が気化し易いため、研磨剤の安定性や研磨の再現性等に問題があった。そのため、高純度でしかも安定性や再現性に優れた研磨剤が求められていた。

【0007】また従来のポリッシング装置では、研磨粒子としてシリカ粒子などを研磨剤に分散させて使用しているのでオーバーポリッシングされることがある。その結果半導体基板の溝に埋め込まれたCVD酸化膜をポリッシングした場合に溝中のCVD酸化膜の表面にディッシング形状の窪みができることがある。この窪みの他に半導体基板1自体の溝のコーナー部分もエッチングされることがあり、後工程を進める際に問題となる場合がある。例えば、窪みにn<sup>+</sup>化やp<sup>+</sup>化したポリシリコンやメタル残りが生じることによるポリシリコン抵抗異常や配線

ショートなどが発生することがある。したがって研磨粒子を少なくすることが必要であった。本発明は、このような事情によりなされたものであり、高純度で安定性や再現性に優れた基板や被ポリッシング膜に傷の付かない研磨剤及びこの研磨剤を用いたCMPにより半導体基板の被ポリッシング膜を平坦化する方法を提供する。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた。その結果、特にウォーターマークの防止等に効果が大い水溶性セルロースを使用した場合、その製造過程で多量に含有されているナトリウムのようなアルカリ金属元素が多量に研磨剤中に存在し、上記問題の原因となっているという知見を得た。そして、かかる水溶性セルロースを精製することにより、アルカリ金属を特定の値まで取り除き、研磨剤の純度を飛躍的に高めた。その結果、この研磨剤を用いることによってシリコンウェーハ及びデバイスの汚染を大幅に抑えるのみでなく、併用するアルカリ剤として特定のアミンを選択することによって、研磨の安定性、再現性を著しく向上させることができ、本発明を完成するに至った。本発明は、研磨剤に添加される水溶性セルロースのNa含有量を少なくすること、研磨粒子、即ち、シリカの含有量を0.1〜50重量(wt)％、好ましくは5〜20wt％にすること及び必要に応じてpH調整剤を用いこの調整剤に20℃における蒸気圧が133Pa以下の水溶性アミンの水溶液を用い、この水溶性セルロースの濃度をCwt％としたときのアルカリ金属元素の含有量が5Cppm以下となるように調整されたことを特徴としている。

【0009】水溶性セルロースの濃度は、0.05〜4wt％が良く、好ましくは0.1〜1wt％、とくに好ましくは0.1〜0.5wt％が適当である。研磨剤に添加される水溶性アミンの含有量は、0.1〜20wt％が良い。とくに水溶性アミンの含有量は、1〜15wt％が良く、好ましくは3〜10wt％が適当である。この研磨剤を用いてCMPを実施する場合、研磨剤をイオン水などの分散剤で希釈して用いるようにしても良い。研磨剤の粘度は1〜10センチポイズ(cP)が適当である。本発明の研磨剤は、シリカなどの研磨粒子と、溶媒である水と、親水性膜を形成する水溶性セルロースと、必要に応じて添加される水溶性アミンなどのpH調整剤とから構成されている。水溶性セルロースに含まれるNa不純物は、0.05〜1ppm程度である。また、本発明の研磨剤を用いて基板などをポリッシングする場合は、通常純水やイオン水などの分散剤で希釈して用いる。半導体ウェーハをポリッシングする場合は、2〜10倍に希釈して用い、半導体基板上の成膜（被ポリッシング膜）をポリッシングする場合は、20倍程度に希釈して用いる。したがって、研磨剤は、2〜20倍程度に希釈して用いられる。この場合、ウェーハなどを

ポリッシングする研磨盤上の半導体ウェーハには研磨剤のノズルと分散剤のノズルの両方から研磨剤と分散剤とをそれぞれ供給する。

【0010】上記の研磨剤を希釈して基板をポリッシングする時の水溶性セルロースの濃度は、0.0025～0.8wt%が良く、好ましくは0.005～0.2wt%、とくに好ましくは0.005～0.1wt%が適当である。また研磨剤に添加される水溶性アミンの含有量は、0.005～4wt%が良い。とくに0.05～3wt%が良く、好ましくは0.15～2wt%が適当である。この時のシリカの含有量は、0.005～10wt%が良く、とくに0.25～4wt%が適当である。また、本発明のポリッシング方法では、本発明の研磨剤とこの研磨剤とは組成の異なる研磨剤とを併用してポリッシングすることが好ましい。この場合、基板をポリッシングする研磨盤上の半導体ウェーハには本発明の研磨剤のノズルと他の研磨剤のノズルの両方からそれぞれ研磨剤を供給する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明において、水溶性セルロースの種類は特に制限無く公知のものが使用できる。例えば、メチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の水溶性のセルロース及びその誘導体が挙げられる。セルロースの作用は、主としてポリッシング時のウェーハ上への傷を減らすこととウェーハ上に親水性膜を形成することである。かかる観点より、上記水溶性セルロースの中でも、ヒドロキシエチルセルロースは、親水性膜を形成させ易く好ましい。研磨剤中のセルロースの添加量は、用いるセルロースの分子量等にも依存するため一概には限定できないが、0.05～4wt%の範囲、好ましくは0.1～1wt%の範囲、さらに好ましくは0.1～0.5wt%の範囲が好適である。即ち0.05wt%未満では均一な親水性膜が形成しにくい場合がある。また、使用する水溶性セルロースの分子量等にも依るが、4wt%を越えると研磨剤の粘度が高くなり過ぎて取り扱い難くなる場合がある。

【0012】前記の水溶性高分子を使用する従来の研磨剤においては、使用する水溶性高分子の純度に着目された例は全くない。ところが、本発明者の確認によれば、本発明で用いられる水溶性セルロースの金属、特にアルカリ金属不純物は以外に多く、シリコンウェーハのポリッシング等において前記した問題の一因となっている。因みに、一般的に市場から入手できる水溶性セルロースはNa等の不純物を数千～数万ppm含んでいる。また、上記不純物の含有量は、ロット毎にばらつきが大きいので、安定的に且つ再現性良く研磨剤を製造することが難しいという問題があった。このように水溶性セルロースがアルカリ金属元素を多く含む理由は次の通りであ

る。水溶性セルロースは、一般に、パルプやコットンを原料にして苛性ソーダで一旦アルカリセルロースを生成させ、続いて酸化エチレン等を反応させて水溶性セルロースを合成することによって得られるが、洗浄等による不純物、特にNa成分等の除去が完全でないことにその理由がある。

【0013】水溶性セルロースから不純物を取り除く試みはいくつか報告されている。例えば、特開昭53-102393号ではグリオキザールをヒドロキシエチルセルロースに結合せしめ、一旦セルロースを不溶性にして洗浄し、その後架橋を解いて元のヒドロキシエチルセルロースに戻す方法が示されている。このような水洗だけでは、Na等の不純物を完全に除去することは難しい。また、特開昭62-32101号には、ヒドロキシエチルセルロースを酸性アルキル燐酸エステルを含む有機溶剤または有機溶剤と水の混合溶媒で処理することにより該セルロース中のアルカリ金属分を除去する方法が示されている。また、特開昭50-83427号には、不純物として酢酸ナトリウムを含んだヒドロキシエチルセルロースから、酢酸ナトリウム中のナトリウムイオンだけを除去するために、陽イオン交換樹脂を用いて精製する方法が示されている。この例では陽イオン交換樹脂のみを使用しており、さらに水酸化アンモニウムを添加し、生成した酢酸アンモニウムによってカビの発生を防止することを目的としている。なお、本発明においては、上記で例示したような生成方法を併用してもかまわない。

【0014】本発明において、水溶性セルロースの精製は、Na等の金属イオンのみではなく、水酸基以外の陰イオンも除くことが望ましい。その理由は、水酸基以外の陰イオンが存在した場合には、水溶性セルロース水溶液は酸性を呈するため、水溶性アミンの添加量が一定せず、研磨剤としての再現性が保たれない場合が多いからである。水溶性セルロース水溶液中からアルカリ金属元素を除去する方法はとくに限定されない。好適な例を例示すると、水溶性セルロース水溶液をH型イオン交換樹脂及びOH型イオン交換樹脂とそれぞれ接触させる方法を挙げることができる。H型イオン交換樹脂とOH型イオン交換樹脂の両者を使用して高純度化することによって、上述したように、Na等の金属イオンのみではなく、水酸基以外の陰イオンも除去できるので好ましい。本発明において、上記処理に供する水溶性セルロース水溶液中の水溶性セルロースの濃度は、該セルロースに様々な分子量のセルロースが存在するため、一概には決められないが、一般には、0.05～4wt%の範囲、好ましくは0.1～1wt%の範囲が好ましい。イオン交換処理の作業性の点から言えば、水溶性セルロース水溶液の粘度は5～1000、好ましくは10～300cPの範囲が好ましい。イオン交換後の該水溶液は純水で薄めることもできるし、逆に水を飛ばして濃縮や乾燥させることもできる。

【0015】このようにして水溶性セルロースの濃度を、最終的に任意の濃度に合わせることができる。上記水溶性セルロース水溶液とイオン交換樹脂との接触方法は、H型イオン交換樹脂及びOH型イオン交換樹脂にそれぞれ別々に接触させても良いし、あるいはH型イオン交換樹脂とOH型イオン交換樹脂の混合物に同時に接触させても良い。またかかる接触は、回分式でも流通式でもよい。好ましい態様を例示すると、H型イオン交換樹脂とOH型イオン交換樹脂の混合物を充填した樹脂塔に、一方方向から水溶性セルロース水溶液を一定速度で供給する方法が挙げられる。なお、上記のイオン交換処理された水溶性セルロース水溶液は、ろ過等により微粒子を取り除くことができる。ろ過するフィルタの孔径は、 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。このように、フィルタでろ過した水溶性セルロースを本発明の研磨剤に使用するとポリッシング後のウェーハ上のダスト量が低下するので好ましい。本発明の研磨剤に使用する水溶性セルロースは、上記精製処理により、後記の研磨剤中において、規定されたアルカリ金属元素の含有量を満足し得る程度に精製すればよい。

【0016】本発明に用いる水溶性アミンとしては、 $20^\circ\text{C}$ における蒸気圧が $133\text{Pa}$ 以下であれば特に制限無く採用される。すなわち蒸気圧が $133\text{Pa}$ より高いものは研磨剤中より気散し易いため、後記の水溶性セルロースの純度と共働して研磨剤の安定性やポリッシング性能の再現性を向上させる作用が低下し、本発明の目的を達成することができない。本発明の研磨剤において、水溶性アミンを添加する目的は、研磨剤のpHをアルカリ側にし、ポリッシング作用を促進するためである。また、シリカを含む研磨剤においては、シリカと水溶性セルロースの凝集を防ぐために、ポリッシング時のpHを8以上にすることを目的のために添加される。本発明では、研磨剤の安定性やポリッシングの再現性に注目したところ、 $20^\circ\text{C}$ における蒸気圧が $133\text{Pa}$ 以下の水溶性アミンが特に研磨剤の上記性質を達成するのに優れていることを見出した。上記水溶性アミンの代表例を例示すると、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、トリエチレンジアミン、2-アミノエタノール、ポリエチレンイミン、アミノエチルエタノールアミン等が挙げられる。また、上記アミンの群の中の2つ以上の混合物、あるいは $20\text{wt}\%$ 以下の比率で上記以外のアルカリ剤でアルカリ金属元素を含有しないもの、例えば、アンモニア、蒸気圧が比較的高いアミン等を含んでも良い。上記で例示した水溶性アミンの中でも、トリエタノールアミンは蒸気圧が非常に低いために研磨剤に用いたときの再現性や安定性に優れており好ましい。

【0017】水溶性アミンの添加量は研磨剤の性能を維

持できる範囲であれば特に限定されない。通常、研磨剤のポリッシング時のpHが目的の値、具体的には、 $9\sim 11$ となるように $0.1\sim 20\text{wt}\%$ の範囲から適宜選択される。なお仕上げ研磨剤においては、ポリッシング速度はあまり重要視されないため、水溶性アミンとしては、塩基性の弱いものの方が研磨剤に用いたときの再現性や安定性に優れている傾向にある。その意味でもトリエタノールアミンは比較的塩基性が弱く、好ましい。上記水溶性アミンとしてトリエタノールアミンを使用したときの配合量は比較的高い方が好ましく、その研磨剤の濃度は $1\sim 15\text{wt}\%$ の範囲、好ましくは $3\sim 10\text{wt}\%$ の範囲となるように添加するのが好ましい。シリカとしては、高純度のものが望ましい。シリカとしては、アルコキシシランを原料に用いて、加水分解して製造されるコロイダルシリカが代表的である。上記のコロイダルシリカは、Si以外の全金属不純物量を $1\text{ppm}$ 以下にすることが比較的容易である。該シリカ粒子の平均一次粒子径（電子顕微鏡で測定される平均粒子径）は、 $10\sim 100\text{nm}$ の範囲、好ましくは $30\sim 60\text{nm}$ の範囲が好ましい。また、平均二次粒子径（粒度分布計で測定される平均粒子径）は、 $20\sim 200\text{nm}$ の範囲、好ましくは $30\sim 120\text{nm}$ の範囲が好ましい。シリカ粒子の粒度分布はある程度の幅を持っていてもよいが、粒度分布は狭い方が望ましい。また、 $500\text{nm}$ 以上、好ましくは $200\text{nm}$ 以上の粗粒を含まないことが望ましい。

【0018】さらに本発明に用いるシリカとして、酸素と水素よりなる火炎中で四塩化硅素を燃焼させて製造されるフュームドシリカは製造方法によっては高純度化が可能であり、好適に採用される。従って、一般的に市販されているフュームドシリカのうち、Si以外の金属の含有量が $1\text{ppm}$ 以下のものを選択して使用すればよい。かかるフュームドシリカは比表面積が $50\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが製造できるが、シリコンウェーハやデバイスのポリッシングには比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましい。上記のフュームドシリカを本発明の研磨剤に使用する場合には、研磨剤中にシリカが微分散していることが望ましい。本発明の研磨剤において、シリカの含有量は、シリカの効果を十分発揮させるために、 $0.1\sim 50\text{wt}\%$ 、とくに $5\sim 20\text{wt}\%$ にすることが好ましい。本発明の研磨剤中のアルカリ金属元素の含有量は、水溶性セルロースのアルカリ金属元素の含有量、水溶性アミンおよび必要に応じて添加されるシリカの純度を管理し、水溶性セルロースの濃度を $\text{Cwt}\%$ としたときのアルカリ金属元素の含有量が $5\text{Cpmm}$ 以下となるように調製することが前記水溶性アミンとの働きにより、本発明の目的を達成するために重要である。

【0019】また本発明の研磨剤において、アルカリ金属元素以外の金属元素やOHイオン以外の陰イオンにつ



いても上記アルカリ金属元素と同程度に調整することがより好ましい。セルロース中にはNa等のアルカリ金属元素と同時に、アルカリ金属元素以外の金属元素や陰イオン不純物が含有されている。イオンクロマトの測定によって、未精製のセルロース溶液中には、陰イオン不純物として $\text{NO}_3^-$  35.3 ppm、 $\text{PO}_4^{3-}$  7.9 ppmが検出されている。このような陰イオン不純物は、前記アルカリ金属元素等の陽イオン不純物と同様に、研磨剤のpH値に影響を与えることを本発明者らは見出した。つまり、陽イオン不純物や陰イオン不純物が多量に存在すると研磨剤のロット間でpH値のばらつきが大きくなり、研磨速度のばらつきにつながるという問題がある。一般に研磨剤中に含まれている陽イオン不純物としては、前記したアルカリ金属元素以外にZn、Pb、Ni、Co、Fe、Cr、Mg、Cu、Ag、Ti、Ca、Al等の金属元素のイオンがある。また、陰イオン不純物としては、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等がある。

【0020】本発明においては、水溶性セルロースの濃度をCwt%としたときアルカリ金属元素の含有量を5C ppm以下としなければならないが、研磨剤の研磨速度のばらつきを防止するためには、アルカリ金属元素とそれ以外の金属元素を含めた陽イオン不純物を5C ppm以下とすることが好ましい。さらに、陰イオン不純物の含有量も5C ppm以下とすることが好ましい。このように陽イオン不純物および陰イオンを上記値以下に調整することによって、ロット間でのpH値のばらつきが小さく、研磨速度のばらつきの小さい研磨剤を得ることができる。本発明の研磨剤の用途は特に制限無く、かかる組成で使用されるポリッシングに使用することができる。例えば、化学的機械的研磨に使用してもよい。本発明の研磨剤は、ポリッシング時には前記組成で使用されるが、取り扱い時の容易性のため、この組成を2~20倍に調製されたものを商品とすることが好ましい。上記研磨剤の使用時の希釈は、純水を使用することにより、アルカリ金属元素の混入を防止することが望ましい。

【0021】本発明の研磨剤は、ポリッシング時のpHを8~11の範囲、好ましくは9~10.5の範囲、さらに好ましくは9.5~10.3の範囲にすることが好ましい。pH8未満ではポリッシング速度が不十分であったり、水溶性セルロースとシリカがゲル化反応を起こす場合が多い。pHが11を越えるとウェーハ表面が荒れる場合があり好ましくない。以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制限されるものではない。

(実施例1) 市販のヒドロキシエチルセルロースを用いて0.56wt%の水溶液100リットルを調製した(以下、A液という)。A液の粘度は217cP、pHは6.5であった。なお、粘度はB型粘度計、pHはpHメーターを用いて、それぞれ25℃で測定した。

【0022】次に、H型のイオン交換樹脂とOH型のイオン交換樹脂の混合物(オルガノ製、アンバーライト; MB-2)を10リットルの筒に詰め、該筒の下部からA液50リットルを1リットル/分の速度で流した。最初に出てきた約10リットルを捨て、次に出てきた30リットルを分取した(以下、B液という)。B液のpHは4.4、100℃で乾燥させて固形分濃度を測定したところ0.56wt%であった。次に、上記B液20kgに対してトリエタノールアミン(純度99%以上、20℃における蒸気圧は1.3Pa以下)を2.4kg加えて均一に混合した(以下、C液という)。なおこのアミンの純度分析を行ったところ、金属元素及びOH以外の陰イオンは全て0.1ppm以下であった。金属元素については、原子吸光法(NaとK)及びICP法(NaとK以外の金属元素)で、陰イオンについてはイオンクロマト法によって分析した。上記C液に、さらに砥粒として高純度のコロイダルシリカ(アルコキシランを原料に用いて加水分解して製造したもの)を4.8kgと純水20.8kgを加え、よく攪拌した(以下、E液という)。このコロイダルシリカの粒子径は、電子顕微鏡で観察したところ、99%以上の粒子が35~65nmの範囲に入っていた。なおこのコロイダルシリカの純度分析を行ったところ、金属元素はシリカ換算で全て0.1ppm以下であった。

【0023】さらに、上記E液を6μmのフィルターを通してろ過し、仕上げ研磨剤を製造した。この研磨剤の物性は、pH10.12、粘度21cP、比重1.067(何れも25℃の値)であった。また、上記研磨剤について、不純物の分析を行ったところ、図2の特性図に示すような結果が得られた。この結果からわかるように、イオン交換したものはアルカリ金属元素及びその他の金属元素、さらには代表的な陰イオンについても、0.1ppm以下の高純度化が達成できていることがわかった。以上の結果が示すように、H型イオン交換樹脂及びOH型イオン交換樹脂を用いて精製された水溶性セルロースと厳選された高純度の水溶性アミンおよびシリカを用いることにより、水溶性セルロース濃度(0.23wt%)より前記式により算出されるアルカリ金属元素の含有量の上限である1.2ppm以下の仕上げ研磨剤を製造することができた。次に、上記のように製造した研磨剤の特性を調べた。上記研磨剤を用いてシリコンウェーハのポリッシング試験を行った。ポリッシング装置には市販の研磨機を用い、パッドには不織布タイプのもを用いた。上記研磨剤を純水で5倍に希釈した溶液を、供給速度200ml/分で研磨パッド上に供給しながら、荷重200g/cm<sup>2</sup>、定盤の回転数25rpmの条件で6インチのシリコンウェーハをポリッシングした。

【0024】ポリッシング速度の再現性を調べた結果を図3に示す。なお研磨剤は、上記の純水で5倍に希釈し

## 1.1

たものを約50リットル調製しておき、使用時以外は容器に入れたまま放置しておいたものを使用した。またポリッシング後のウェーハを洗浄後に、ウェーハ表面の純度分析を行った結果を図4に示す。5個のロットの異なるヒドロキシエチルセルロースを用いた以外は、上記実施例1と同様にして該セルロースを精製し、研磨剤を調製した。その結果、研磨剤のpH値は10.1~10.2の範囲でばらつきは極めて小さかった。また、他の物性値も殆ど一定であった。研磨速度に関しても、セルロースのロットの違いは殆ど無いことがわかった。その結果を図16に示す。

【比較例1】 トリエタノールアミンを用いる代わりにアンモニア水(20℃における蒸気圧は483~837kPa)を用いて実施例1と同様の研磨剤を製造し、実施例1と同様にして試験した。ポリッシング速度の再現性の結果を表2に示す。なお、該研磨剤の物性は、pH10.2、粘度11.5cP、比重1.059(何れも25℃の値)であった。

【0025】 以上の結果からわかるように、蒸気圧の高いアンモニアを用いた場合には、研磨剤を調製してから長期間保存しておく、ポリッシング速度の再現性に乏しいことが明らかである。

【比較例2】 B液を用いる代わりに、イオン交換処理を行う前のA液を用いた以外は実施例1と同様にして研磨剤を製造し、実施例1と同様にして試験した。研磨剤の純度分析の結果を図2に、ポリッシング後のウェーハの純度を表3に示す。なお、この研磨剤の物性は、pH9.95、粘度23cP、比重1.065(何れも25℃の値)であった。

上記研磨剤において、水溶性セルロース濃度(0.23wt%)より前記式により算出されるアルカリ金属元素の含有量の上限は1.2ppmであり、これに対して、本比較例で使用した研磨剤中のアルカリ金属元素の含有量は、3.5ppmであった。

【0026】 実施例1において使用した5個のロットの異なるヒドロキシエチルセルロースを用いた以外は、上記比較例2と同様にして研磨剤を調製した。アルカリ金属元素を含む陽イオン不純物および陰イオン不純物の含有量は、図2に示したように前記式で算出される上限を大きく越えている。また、図16に示したように研磨剤のpH値は9.7~10.4の範囲でばらつきが大きく、再現性が乏しいことがわかった。研磨速度に関してもばらつきが大きかった。即ち、使用するセルロースは、ロット毎に不純物(陽イオン及び陰イオン)濃度が異なるため、セルロースを精製しなかった場合には研磨剤のpH値がばらつき、それによって研磨性能(研磨速度)がばらつくことがわかった。以上の実施例及び比較例からわかるように、本発明の研磨剤は、20℃における蒸気圧が133Pa以下の水溶性アミンを用いることにより、ポリッシングの再現性に優れ、且つ水溶性セル

## 1.2

ロースを高純度化することにより研磨剤の純度及びポリッシング後のウェーハの純度を大幅に向上できることがわかった。ウェーハ用の仕上げ研磨剤のみならず、デバイス用の研磨剤としても有用であることは明白である。

【0027】 図1は、本発明の研磨剤を用いてシリコン半導体などのウェーハやウェーハ上に形成された成膜をポリッシングするポリッシング装置の断面図である。図1にCMPを実施するためのポリッシング装置の概略を示し以下にその機構を説明する。ステージ21上にベアリング22を介して研磨盤受け23が配置されている。この研磨盤受け23上には研磨盤24が取り付けられている。研磨盤24の上にはウェーハをポリッシングする研磨布25が張り付けられている。研磨盤受け23及び研磨盤24を回転させるためにこれらの中心部分に駆動シャフト26が接続されている。この駆動シャフト26は、モータ27により回転ベルト28を介して回転される。一方、ウェーハ20は、研磨布25と対向する位置に配置され、真空又は水張りにより吸着盤31に取り付けられた吸着布30及びテンプレート29に固定されている。吸着盤31は、駆動シャフト32に接続されている。また、この駆動シャフト32は、モータ33によりギア34及び35を介して回転される。駆動シャフト32は、駆動台36に固定されている。駆動台36は、シリンダ37に取り付けられ、このシリンダ37による上下の移動に伴い、駆動台36は、上下する。吸着盤31に固定されたウェーハ20と研磨布25の間には、本発明の研磨剤が供給される。このようにしてウェーハ20のポリッシングが行われる。

【0028】 次に、図5及び図6を参照して半導体基板上の被ポリッシング膜を図1のポリッシング装置によりポリッシングする方法を説明する。図5及び図6は半導体装置の製造工程断面図であり、シリコン半導体基板に溝部を形成しこの溝部をCVD酸化膜で埋め込み、ポリッシング装置により平坦化する素子分離法とそのプロセスを示している。シリコン半導体基板1上に酸化膜をポリッシングするときのストッパー膜となる窒化珪素膜2を厚さ約70nm堆積する。その後、溝部形成用マスクとなるCVD酸化膜を窒化珪素膜2の上に堆積する。マスク及びストッパー膜をパターニングするためにフォトリソ(図示せず)をCVD酸化膜の全面に塗布する。次に、このフォトリソをパターニングし、これをマスクにしてCVD酸化膜とその下のストッパー膜である窒化珪素膜2をRIE法などにより開口する。次に、開口されたCVD酸化膜と窒化珪素膜2をマスクにしてさらにRIE法でシリコン半導体基板1に溝部5を形成する(図5(a))。溝部5を形成した後にウェット処理によりCVD酸化膜やRIE加工時の反応生成物とダメージ層を取り除く。そして、窒化珪素膜2の上及び溝部5にCVD酸化膜6もしくはBPSG膜を堆積する(図5(b))。このCVD酸化膜6を被ポリッシン

## 1.3

グ膜として図1に示すポリッシング装置を用いてポリッシングする。

【0029】このポリッシング装置では本発明の研磨剤を用いる。研磨剤に均一に分散するために窒化珪素粒子をコロイド状態にして分散される。研磨剤の粘度は1~10cPが適当である。なぜなら、粘性が低いと研磨粒子を均一に分散させることが難しく、また、粘性が高いとメカニカルポリッシュ性が強くなり、ウェーハの反りや膜厚の均一性がCMP後の均一性に大きく影響するようになる。したがって均一性を得ることは難しくなる。ポリッシング温度は、20~70℃が適しており、とくに高温処理ではケミカルな作用が強くなる。このポリッシング装置によるポリッシングは、例えば、100rpm程度で回転する研磨盤24の上の研磨布25に押し付けられて行われる。その時の研磨盤24の回転数は、20~200rpmであり、押し付け圧力は、50~500g/cm<sup>2</sup>である。図6(a)に、CVD酸化膜6をこのポリッシング装置で平坦化した後の状態を示す。ポリッシング後は、ストッパー膜である窒化珪素膜2をエッチング除去する(図6(b))。このあと仕上げのポリッシングを行い、半導体基板面とCVD酸化膜6の表面を一樣な面に仕上げる(図6(c))。このポリッシングにより、シリコン半導体基板1及び埋め込んだCVD酸化膜6にディッシングが無い良好な加工形状を得ることができた。

【0030】次に、図7乃至図9のポリッシング工程を示す断面図を参照して半導体基板に形成した溝部にポリシリコンを埋め込む工程を説明する。シリコン基板1の主面を厚さ10~50nm程度を熱酸化してバッファ酸化膜(SiO<sub>2</sub>)8を形成する。その後2回目のポリシリコン膜をポリッシングするときのストッパー膜に用いられ、且つ素子領域を保護するためのマスクに用いられる窒化珪素膜2をバッファ酸化膜8の上に厚さ70nm程度堆積する。その後、溝部形成用マスクとなるCVD酸化膜3を窒化珪素膜2の上に堆積させる。マスク及び窒化珪素膜をパターニングするために、フォトレジストをCVD酸化膜3全面に塗布しこれをパターニングする。このフォトレジストをマスクにしてCVD酸化膜3とストッパー膜となる窒化珪素膜2をRIE法などにより同時に開口する。半導体基板1に溝部を形成し、その後ウェット処理によりRIE加工時の反応生成物とダメージ層を取り除き、その後溝部の内表面を熱酸化して酸化膜11を形成する。次に、減圧CVDなどによりポリシリコン膜12を溝部の内部及びCVD酸化膜3の上に堆積させる(図7(a))。次に、ポリシリコン膜12を被ポリッシング膜として図1に示すポリッシング装置を用いて1回目のポリッシングを行う。この1回目のポリッシングにおけるストッパー膜にはCVD酸化膜3が用いられる。図7(b)に、ポリシリコン膜12をこのポリッシング装置で平坦化した後の状態を示す。

## 1.4

【0031】1回目のポリッシング後は、CVD酸化膜3をHFを含むエッチング液によりエッチングする(図8(a))。CVD酸化膜3を取り除く結果ポリシリコン膜12は、半導体基板1から突出した状態になっている。次に、この突出した状態のポリシリコン膜12を被ポリッシング膜として図1に示すポリッシング装置を用いて2回目のポリッシングを行う。このポリッシング装置に用いる研磨剤は前記1回目のポリッシングと同じである。図8(b)に、ポリシリコン膜12をこのポリッシング装置で平坦化した後の状態を示す。この平坦化によりディッシングされずに溝部がポリシリコン膜12で埋め込まれる。窒化珪素膜2の一部は、そのままLOCOS用のマスクとして使用されるので、その部分の上には、フォトリソグラフィ工程を経てフォトレジスト13が形成される(図9(a))。そして、窒化珪素膜2のフォトレジスト13で被覆されている領域を除く領域をRIE等で除去後、フォトレジストを剥離する(図9(b))。そして、熱処理により半導体基板1表面をLOCOS酸化膜14で被覆する(図9(c))。LOCOSマスクは周辺部がオーバーポリッシュのために薄くなりバズビークができるが、これは従来より小さく形成されるので、エリア面積がデバイス特性に大きく影響するほど影響されることはない。

【0032】本発明では、新規な構成の研磨剤を使用することにより図8(b)に示すような良好な平坦形状を得ることができ、その結果図9(c)に示すようなLOCOSパターン変換差がない良好な加工形状を得ることができる。次に、図10を参照して図1のポリッシング装置を用いて半導体基板上の埋め込みCu配線を形成する工程を説明する。半導体基板1上にSiO<sub>2</sub>などからなるCVD酸化膜3及びプラズマCVDで形成されたSiO<sub>2</sub>などの酸化膜(以下、プラズマ酸化膜という)15を続けて形成する。次に、プラズマ酸化膜15をパターニングして半導体基板1の所定箇所に溝部を形成する。溝部内及びプラズマ酸化膜15の全面にCu膜16を堆積させる(図10(a))。次に、図1のポリッシング装置によりプラズマ酸化膜15をストッパー膜としてCu膜16をポリッシングする。プラズマ酸化膜15が露出した段階でCu膜16のポリッシングを終了させる。この処理により溝部内にのみCu膜が埋め込まれ、Cu膜の埋め込み配線16が形成される(図10(b))。このポリッシングにより半導体基板1の表面がディッシングのない平坦化された表面がえられる。続く2層目のプラズマ酸化膜(SiO<sub>2</sub>)18の形成が容易になる(図10(c))。このCMP法による平坦化により2層目、3層目の電極配線(図示せず)の形成も容易となる。

【0033】この発明の実施の形態において、下地酸化膜や配線金属材料として、プラズマCVD SiO<sub>2</sub>膜やCu膜などを用いたがそれぞれの所定の絶縁性能や金属

## 1.5

配線としての性能を満たせば、プラズマCVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜やAl、Au、Wその他合金等他の材料であっても良く、この下地酸化膜に形成された配線溝の深さや被着した配線用金属材料の膜厚も適宜選択することができる。本発明のポリッシング方法に用いる研磨剤は、CMP処理時においてポリッシング装置に装着された半導体基板をポリッシングする際に、研磨剤を半導体基板の加工点に供給すると同時に分散剤（イオン水）も加工点に供給する。

【0034】次に、図11を参照して本発明のポリッシング方法を説明する。図は、図1に示すポリッシング装置の研磨盤及び吸着盤などを含むポリッシング加工部分の概略斜視図及び断面図である。ここでは、ポリッシング時にイオン水を分散剤として用いることに特徴がある。純水や超純水は、半導体装置の製造技術においてその有用性は認められている。純水は、イオン、微粒子、微生物有機物などの不純物をほとんど除去した抵抗率が5〜18MΩcm程度の高純度の水である。超純水は、超純水製造装置により水中の懸濁物質、溶解物質及び高効率に取り除いた純水よりさらに純度の高い極めて高純度の水である。電気伝導度で表現すると、純水の伝導率ρは、10μS/cmより小さく、超純水の伝導率ρは、0.055μS/cmより小さい。これらの水を電気分解することによって半導体装置の製造に用いられる酸化性の強い酸性イオン水や還元性の強いアルカリイオン水が生成される。

【0035】ここでは、半導体製造装置に用いられるポリッシング装置において、研磨布の加工点に研磨剤を注入するパイプと共にイオン水を注入する別のパイプとも設けることを特徴とする。すなわち、研磨剤は、被ポリッシング膜が形成された半導体基板の加工点で希釈して供給されるようにする。図11のポリッシング装置は、研磨盤24を備えている。研磨盤24には、図示しない研磨盤受けを介して駆動シャフト（図示せず）がその中心部分に接続されている。そして研磨盤24の上には半導体ウェーハなどの基板を研磨する研磨布25が貼り付けられている。研磨布25は、発泡ポリウレタンやポリウレタン不織布などから構成されている。駆動シャフトは、モータにより回転され、研磨盤受け及び研磨盤24を回転させる。半導体ウェーハは、研磨布25と対向する位置にくるように真空などにより、図示しない吸着布（図示せず）が設けられた吸着盤31により吸着されている。吸着盤31は、駆動シャフト32に接続されこの駆動シャフト32の移動によって吸着盤31に保持されている半導体ウェーハが研磨布25に押し付けられたり離れたりする。

【0036】半導体ウェーハをポリッシングする場合は本発明の研磨剤を研磨剤タンク40から研磨剤供給パイプ38を介して研磨布25に供給するとともに電解槽41で生成されたイオン水をイオン水供給パイプ39から

## 1.6

供給しながら行う。そのため研磨剤供給パイプ38とイオン水供給パイプ39とはそれらの先端のノズルが研磨布25の上方に半導体ウェーハを保持する吸着盤31の近傍に配置される。そして、研磨布25上に載置された半導体ウェーハ上の加工点にこれらの供給パイプ38、39から供給された研磨剤とイオン水とが注入され、混ぜ合わせるようになっている。供給パイプ38、39は、研磨布25の上の任意の位置に移動可能になっている。電解槽41で生成された不要なイオン水は、排水パイプ42により外部に排出される。イオン水には、アルカリイオン水と酸性イオン水があり、電解槽内に固体電解質を配置し、電解質つまり金属不純物を含まない純水あるいは超純水を低電圧で電気分解を行うことによって任意のpHのイオン水が生成される。アルカリイオン水の場合は、研磨中に研磨レートが変動した場合、レートを速くするにはpHをよりアルカリ性側に、遅くするには中性側に制御することで安定した研磨が可能になる。また、酸性イオン水の場合も研磨中に研磨レートが変動した場合、レートを速くするにはpHをより酸性側に、遅くするには中性側に制御することで安定した研磨が可能になる。

【0037】次に、図12乃至図13を参照して研磨剤に含まれるシリカ粒子について説明する。図12は、CMPを行った半導体基板の断面図、図13乃至図14は、研磨剤の研磨粒子（シリカ）の含有量を変化させたときのポリッシング特性の変化を示す特性図であり、図13がポリッシングレート（nm/min）及び被ポリッシング膜の均一性（1σ%）、図14がディッシング（Dishing）量（nm）及び図15がシンニング（thinning）量（nm）をそれぞれ表わしている。図12は、半導体基板に溝部（トレンチ）を形成し、この溝部にポリシリコンを埋め込む工程を示している。シリコン半導体基板1に窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）膜2を堆積させてから所定の位置に所定の大きさで窒化珪素膜2に開口を形成する。この開口をマスクにして半導体基板1に溝部5を形成する。次に、窒化珪素膜2と溝部5の内部とにポリシリコン膜12を堆積させる。このポリシリコン膜12をCMPによりポリッシングする。窒化珪素膜2は、このCMPのストッパーとして用いられ、半導体基板1にはポリッシングにより窒化珪素膜2が露出し、溝部5には、ポリシリコン膜12が埋め込まれる。

【0038】このCMPがうまくできないと、ポリシリコン膜12及び窒化珪素膜2がオーバーポリッシュされて、ポリシリコン膜12表面及び溝部5の周辺の窒化珪素膜2表面は、本来の表面より深く削られてしまう。すなわち削られた部分にはディッシング状の窪み7が形成される。窒化珪素膜が最も大きく削られる量をシンニング量（t）といい、ポリシリコン膜が最も大きく削られる量をディッシング量（d）という。これらが量られる位置は、窒化珪素膜2の溝部5の縁部分（t）及びポリ

シリコン膜12の溝部5のほぼ中心にある。図13乃至図15に記載されているようにポリッシングレートは、シリカ濃度(wt%)が濃いほど上昇し、ほぼ7.5wt%でピークに達する。均一性は5wt%程度までは一様であるが次第に小さくなり(均一性が良くなる)、7.5wt%でピークになる。しかし、ディッシング量及びシンニング量は、シリカ濃度が濃くなると増大して窪みを大きくしてしまい精密なポリッシングができなくなる。この様な相反する特性を勘案すると本発明の研磨剤に含有されるシリカ濃度は、7.5wt%以下が適当であり、より好ましくは、5wt%以下、とくに5wt%が適当である。

【0039】本発明のポリッシング方法では、本発明の研磨剤とこの研磨剤とは組成の異なる研磨剤とを併用してポリッシングすることもできる。この場合には基板をポリッシングする研磨盤上の半導体ウェーハには本発明の研磨剤のノズルと他の研磨剤のノズルの両方からそれぞれ研磨剤を供給する。例えば、第1の研磨剤ノズルからは研磨粒子としてシリカ粒子、溶媒として水を用いピペラジンを加えたスラリーを半導体基板に供給し、第2

【0040】

【発明の効果】以上のように、本発明の研磨剤は、水溶性セルロースがアルカリ金属元素の含有量を低純度に調整されているため研磨後のウェーハの純度を低下させることがない。また、本発明の研磨剤は、上記水溶性セルロースを用いることとの組合せによって再現性良く研磨剤が得られるばかりでなく研磨剤の物性値、とくにpH値の再現性が優れ、研磨剤のロット間の研磨性能のばらつきが抑えられる。本発明の研磨剤は、シリコン半導体などのウェーハの仕上げ研磨に最適でありこの研磨剤を用いてウェーハ上の被ポリッシング膜にディッシング状の窪みが形成されないポリッシングが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の研磨剤を用いたポリッシング装置の断面図。

【図2】本発明及び従来の研磨剤の不純物量を示した特性図。

【図3】本発明及び従来の研磨剤による研磨速度の再現性を示した特性図。

【図4】本発明及び従来の研磨剤によりポリッシングしたウェーハ表面の状態を示す特性図。

【図5】本発明の研磨剤を用いた半導体装置の製造工程

を示す断面図。

【図6】本発明の研磨剤を用いた半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図7】本発明の研磨剤を用いた半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図8】本発明の研磨剤を用いた半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図9】本発明の研磨剤を用いた半導体装置の製造工程を示す断面図。

10 【図10】本発明の研磨剤を用いた半導体装置の製造工程を示す断面図。

【図11】本発明の研磨剤を用いたポリッシング装置の斜視図及び断面図。

【図12】本発明のポリッシング方法でポリッシングした半導体基板の断面図。

【図13】本発明のポリッシング方法によるポリッシングレート及び被ポリッシング膜の均一性のシリカ濃度依存性を示す特性図。

20 【図14】本発明のポリッシング方法によるディッシング量のシリカ濃度依存性を示す特性図。

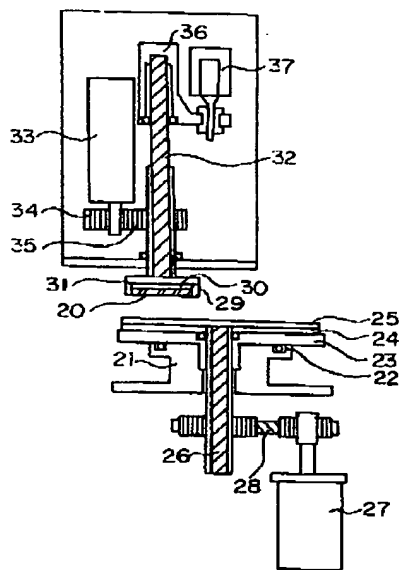
【図15】本発明のポリッシング方法によるシンニング量のシリカ濃度依存性を示す特性図。

【図16】本発明の研磨剤のpH及び研磨速度の安定性を示す特性図。

【符号の説明】

1・・・半導体基板、 2・・・窒化珪素膜、 5  
 ・・・・溝部、6・・・CVD酸化膜、 7・・・窪  
 み、 8・・・パフファ酸化膜、11・・・酸化膜、  
 12・・・ポリシリコン膜、13・・・フォトレジ  
 30 スト、 14・・・LOCOS酸化膜、15、18・  
 ・・・・プラズマ酸化膜、16・・・Cu膜、埋め込みCu  
 配線、20・・・ウェーハ、 21・・・ステージ、  
 22・・・ベアリング、23・・・研磨盤受け、  
 24・・・研磨盤、 25・・・研磨布、26・  
 ・駆動シャフト、 27、33・・・モータ、28・  
 ・回転ベルト、 29・・・テンプレート、30・  
 ・吸着布、 31・・・吸着盤、 32・  
 ・駆動シャフト、34、35・・・ギア、 36・  
 ・駆動台、 37・・・シリンダ、38・・・研磨剤供  
 40 給パイプ、 39・・・イオン水供給パイプ、40・  
 ・研磨剤タンク、 41・・・電解槽、42・・・  
 排水パイプ。

【図1】



【図2】

表1 (単位: ppm)

	実施例1	実施例2
Na	< 0.1	3.5
K	< 0.1	< 0.1
その他の金属	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub>	< 0.1	35.3
PO <sub>4</sub>	< 0.1	7.9
その他の陰イオン	< 0.1	0.3

その他の金属元素:  
Zn, Pb, Ni, Co, Fe, Cr, Mg, Cu, Ag, Ti, Ca, Al

その他の陰イオン:  
F, Br, Cl, SO<sub>4</sub>

【図3】

表2 (単位: nm/min)

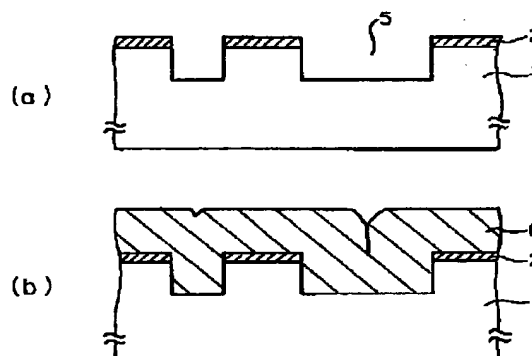
	実施例1	比較例1
初期	185.5	175.4
1日後	185.7	171.9
3日後	185.3	166.3
7日後	184.4	160.6
14日後	184.8	151.8
20日後	184.1	92.9

【図4】

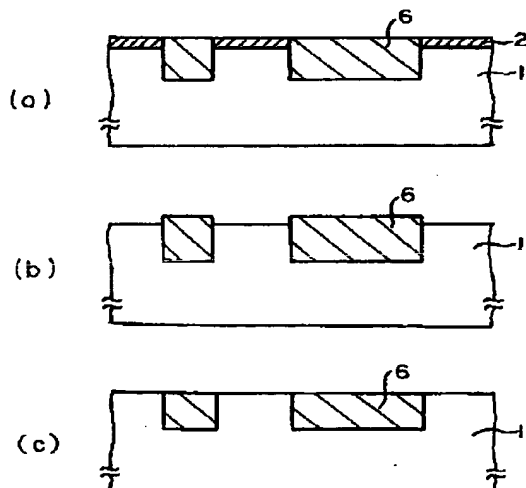
表3 (単位:  $\times 10^{10}$  Atoms/cm<sup>2</sup>)

	初期値	実施例1	比較例2
Na	< 2.0	< 2.0	13
K	< 0.2	0.25	0.33
Fe	< 0.3	< 0.3	< 0.3

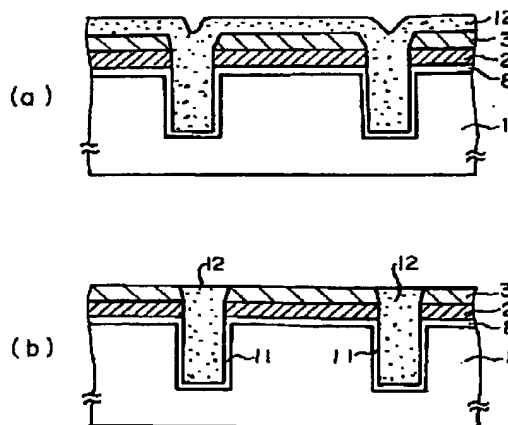
【図5】



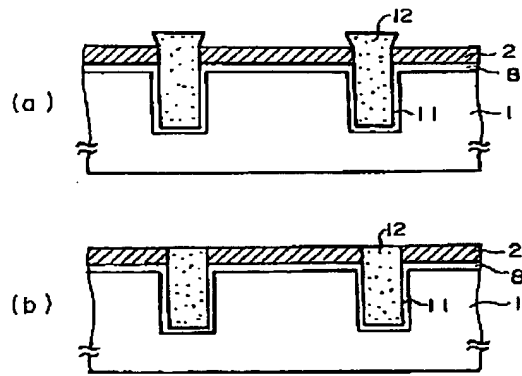
【図6】



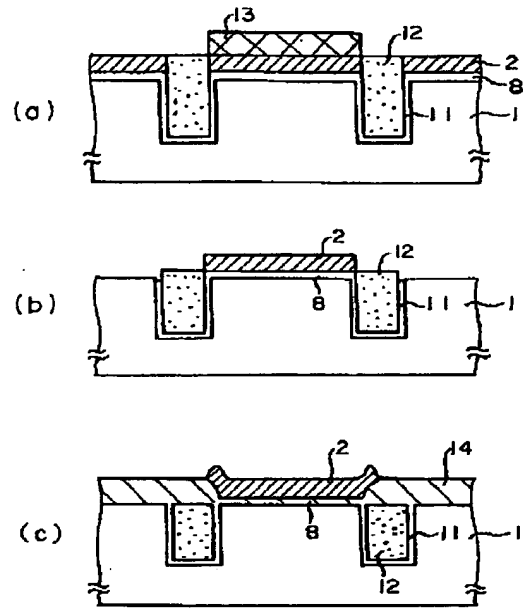
【図7】



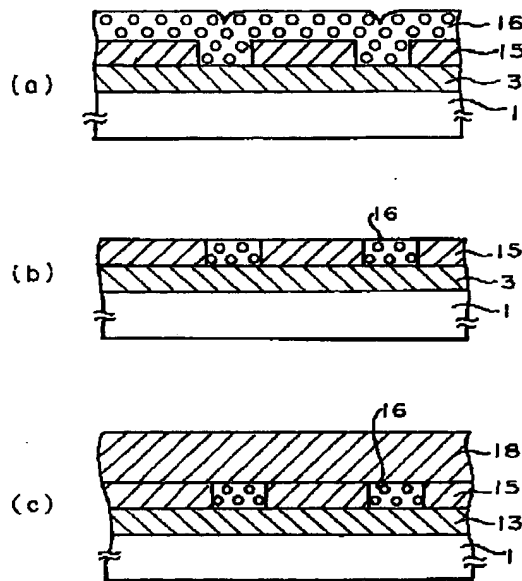
【図8】



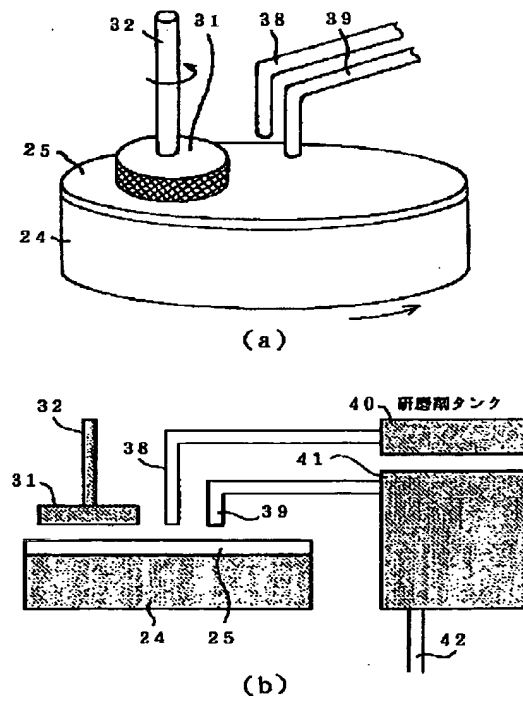
【図9】



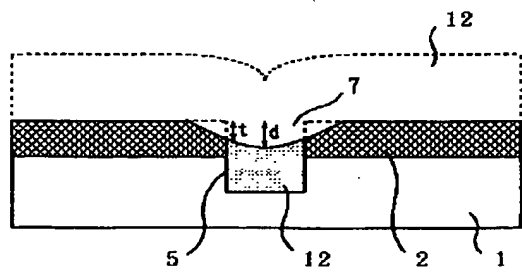
【図10】



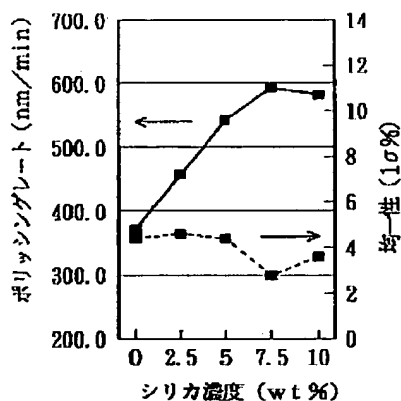
【図11】



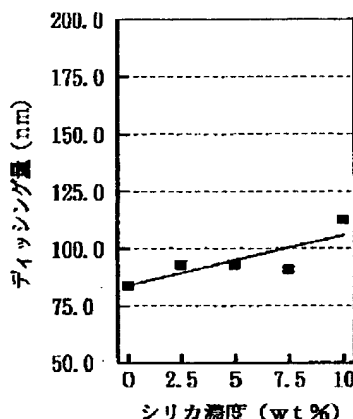
【図12】



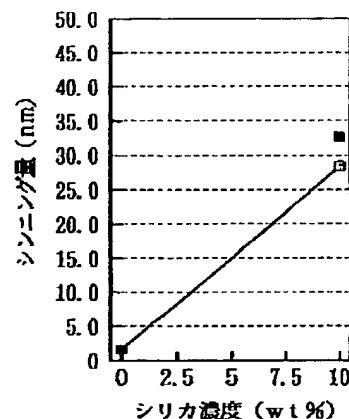
【図13】



【図14】



【図15】



【図16】

使用したヒドロキシエチルセルロースのロット	研磨剤のpH		研磨速度(nm/min)	
	実施例	比較例	実施例	比較例
ロット 1	10.12	9.95	185.5	172.8
ロット 2	10.13	10.39	184.4	188.5
ロット 3	10.16	10.01	185.5	177.5
ロット 4	10.12	10.20	185.3	183.0
ロット 5	10.14	9.73	186.7	170.2

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年4月30日

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】また本発明の研磨剤において、アルカリ金属元素以外の金属元素やOHイオン以外の陰イオンについても上記アルカリ金属元素と同程度に調整することがより好ましい。セルロース中にはNa等のアルカリ金属元素と同時に、アルカリ金属元素以外の金属元素や陰イオン不純物が含有されている。イオンクロマトの測定によって、未精製のセルロース溶液中には、陰イオン不純物として $\text{NO}_3^-$  35.3 ppm、 $\text{PO}_4^{3-}$  7.9 ppmが検出されている。このような陰イオン不純物は、前記アルカリ金属元素等の陽イオン不純物と同様に、研磨剤のpH値に影響を与えることを本発明者らは見出した。つまり、陽イオン不純物や陰イオン不純物が多量に存在すると研磨剤のロット間でpH値のばらつきが大きくなり、研磨速度のばらつきにつながるという問題がある。一般に研磨剤中に含まれている陽イオン不純物としては、前記したアルカリ金属元素以外にZn、Pb、Ni、Co、Fe、Cr、Mg、Cu、Ag、Ti、C

a、Al等の金属元素のイオンがある。また、陰イオン不純物としては、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等がある。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】以上の結果からわかるように、蒸気圧の高いアンモニアを用いた場合には、研磨剤を調製してから長期間保存しておく、ポリッシング速度の再現性に乏しいことが明らかである。

（比較例2） B液を用いる代わりに、イオン交換処理を行う前のA液を用いた以外は実施例1と同様にして研磨剤を製造し、実施例1と同様にして試験した。研磨剤の純度分析の結果を図2に、ポリッシング後のウェーハの純度を図4に示す。なお、この研磨剤の物性は、pH 9.95、粘度23 cP、比重1.065（何れも25℃の値）であった。

上記研磨剤において、水溶性セルロース濃度（0.23 wt %）より前記式により算出されるアルカリ金属元素の含有量の上限は1.2 ppmであり、これに対して、本比較例で使用した研磨剤中のアルカリ金属元素の含有



量は、3.5ppmであった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

(単位: ppm)

	実施例1	実施例2
Na	< 0.1	3.5
K	< 0.1	< 0.1
その他の金属	< 0.1	< 0.1
NO <sub>3</sub>	< 0.1	35.3
PO <sub>4</sub>	< 0.1	7.9
その他の陰イオン	< 0.1	0.3

その他の金属元素:

Zn, Pb, Ni, Co, Fe, Cr, Mg, Cu, Ag, Ti, Ca, Al

その他の陰イオン:

F, Br, Cl, SO<sub>4</sub>

【手続補正5】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】

(単位: nm/min)

	実施例1	比較例1
初期	185.5	175.4
1日後	185.7	171.9
3日後	185.3	166.3
7日後	184.4	160.6
14日後	184.8	151.8
20日後	184.1	92.9

【手続補正6】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

(単位:  $\times 10^{10}$  Atoms/cm<sup>2</sup>)

	初期値	実施例1	比較例2
Na	< 2.0	< 2.0	13
K	< 0.2	0.25	0.33
Fe	< 0.3	< 0.3	< 0.3

フロントページの続き

(72)発明者 土井 建治

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝多摩川工場内

(72)発明者 南 良宏

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝多摩川工場内

(72)発明者 加藤 寛

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)発明者 林 和彦

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)発明者 河野 博之

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内